

Неэмпирические расчеты электронной структуры и свойств соединений сверхтяжелых элементов

А.В.Титов¹⁾, Н.С.Мосягин¹⁾, А.Н.Петров¹⁾, А.В.Зайцевский²⁾,

¹⁾ Петербургский институт ядерной физики РАН, Гатчина, email: titov@pnpi.spb.ru

²⁾ ИВЭПТ, РИЦ «Курчатовский институт», Москва, email: zaitsevskii@kintech.ru

Современные неэмпирические (*ab initio*) релятивистские методы расчета электронной структуры рассматриваются с точки зрения возможности их применения к прецизионному исследованию физико-химических свойств сверхтяжелых элементов (СТЭ) и их соединений.

Основное внимание уделяется теории релятивистских псевдопотенциалов (РПП) и анализу современных вариантов РПП, таких как полулокальные (радиально-локальные) и сепарабельные, а также псевдопотенциалы Фудзинаги. Показано, что все эти варианты могут быть объединены в рамках «обобщенного» метода РПП с учетом их особенностей и достоинств. В обобщенном методе РПП реализована идея разделения пространства в окрестности атома не на две (как в других вариантах РПП), а на три области: внутреннюю остовную, внешнюю остовную и валентную, которые по-разному описываются посредством эффективного гамильтониана с обобщенным РПП для данного атома. Этот метод позволяет достигать практически любой заданной точности расчета соединений тяжелых и сверхтяжелых элементов, лантаноидов и актиноидов (точность ограничивается на практике возможностями методов описания электронной корреляции) при минимальных вычислительных издержках. При этом он позволяет с очень высокой точностью учитывать релятивистские поправки к межэлектронным кулоновским взаимодействиям, а также корреляции валентных электронов с остовными, исключенными из РПП-расчета.

Вкратце рассматриваются и наиболее эффективные из современных подходов для учета электронных корреляций: теория релятивистских связанных кластеров (РСК) и метод конфигурационного взаимодействия (КВ). Эти подходы показали свою высокую эффективность в многочисленных расчетах, они хорошо дополняют друг друга в смысле оптимальных областей их применения. Метод РСК позволяет наилучшим образом описывать динамические корреляции («кулоновские дырки» и т.п.), а метод КВ, в свою очередь, оптимален для описания нединамических корреляций в валентной области, что важно, в частности, для успешного описания квазипересечения электронных термов. В отличие от широко используемых вариантов теории функционала плотности, методы РСК и КВ позволяют с высокой точностью исследовать электронно-возбужденные состояния атомов и молекул, а также дисперсионные взаимодействия.

Представлены результаты расчетов соединений элементов 112 (eka-Hg), 114 (eka-Pb) и 104 (Rf), в которых анализируется роль электронных корреляций и релятивистских (спин-орбитальных) эффектов, а также отмечена важность тщательной оптимизации атомных базисов. Неэмпирические релятивистские расчеты с высоким уровнем учета электронных корреляций наиболее эффективны в применении к малым системам, и по полученным данным может быть выполнена калибровка обменно-корреляционных функционалов для последующих расчетов многоатомных систем и кластеров, содержащих СТЭ, методом функционала плотности.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 07-03-01139-а и 09-03-00655-а).